

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-076726

(43)Date of publication of application : 23.03.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-254358

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 08.09.1999

(72)Inventor : HAMADA TAKESHI

SUZUKI KIMIHITE

SHOJI HIROMASA

SUGIURA TSUTOMU

KONO TARO

(54) NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To keep the high initial efficiency and high cycle characteristics of a battery and to realize a capacity exceeding the theoretical discharge capacity of graphite by forming a negative electrode active material with the mixed powder of the carbon material powder containing boron or no boron and the silicon material powder containing a specific ratio of boron.

SOLUTION: The silicon material powder containing 0.1–50 wt.% of boron and having a considerably small quantity of SiB₄ in an overcooled state is mixed with the graphite carbon powder having high initial efficiency, high cycle characteristics, and low expansion/contraction coefficients at charges/discharges to realize a high capacity. The carbon material powder with a high graphitization factor buffers the high expansion/contraction coefficients of the silicon material powder containing boron at charges/discharges. The mixed powder having the diffraction peak strength in a wide angle X-ray diffraction pattern I(SiB₄; 021 plane)/I(Si; 111 plane)≤1 and I(C; 101 plane)/I(C; 100 plane)≥1 is preferably used. Such a constitution is desirable that the contents of carbon, silicon, and boron in the mixed powder of the carbon material powder containing no boron and the silicon material powder containing boron satisfy the prescribed relational expression.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP2001076726

Title:

NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To keep the high initial efficiency and high cycle characteristics of a battery and to realize a capacity exceeding the theoretical discharge capacity of graphite by forming a negative electrode active material with the mixed powder of the carbon material powder containing boron or no boron and the silicon material powder containing a specific ratio of boron. **SOLUTION:** The silicon material powder containing 0.1-50 wt.% of boron and having a considerably small quantity of SiB₄ in an overcooled state is mixed with the graphite carbon powder having high initial efficiency, high cycle characteristics, and low expansion/contraction coefficients at charges/discharges to realize a high capacity. The carbon material powder with a high graphitization factor buffers the high expansion/contraction coefficients of the silicon material powder containing boron at charges/discharges. The mixed powder having the diffraction peak strength in a wide angle X-ray diffraction pattern $I(SiB_4; 021\text{ plane})/I(Si; 111\text{ plane}) \leq 1$ and $I(C; 101\text{ plane})/I(C; 100\text{ plane}) \geq 1$ is preferably used. Such a constitution is desirable that the contents of carbon, silicon, and boron in the mixed powder of the carbon material powder containing no boron and the silicon material powder containing boron satisfy the prescribed relational expression.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-76726

(P2001-76726A)

(43)公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 4/58
4/02
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58
4/02
10/40

テマコード^{*}(参考)

5 H 00 3
D 5 H 01 4
Z 5 H 02 9

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平11-254358

(22)出願日

平成11年9月8日 (1999.9.8)

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 濱田 健

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72)発明者 鈴木 公仁

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質およびリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、黒鉛の理論容量である372m Ah/gを越える放電容量を実現し、かつ高い初期効率とサイクル特性を有し、充放電に伴う膨張収縮の問題を解決した新規なリチウムイオン二次電池用負極活物質を提供することにある。

【解決手段】 ホウ素を含有するまたは含有しない炭素材料粉末と、ホウ素を含有する珪素材料粉末との混合粉末からなり、前記珪素材料粉末におけるホウ素含有量が0.1~50重量%であることを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホウ素を含有するまたは含有しない炭素材料粉末と、ホウ素を含有する珪素材料粉末との混合粉末からなり、前記珪素材料粉末におけるホウ素含有量が0.1～50重量%であることを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項2】 前記混合粉末の広角X線回折パターンで測定される回折ピークの内、Siの(111)面からの回折線とSiB₄の(021)面からの回折線の各々のピークI(Si;111)とI(SiB₄;021)が、

$$I(SiB_4;021)/I(Si;111) \leq 1$$

を満足する請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項3】 炭素材料粉末が実質的にホウ素を含有しないものであって、かつ前記混合粉末の広角X線回折パターンで測定される回折ピークの内、炭素の(101)面からの回折線と炭素の(100)面からの回折線の各々のピーク強度I(C;101)とI(C;100)が、 $I(C;101)/I(C;100) \geq 1$ を満足する請求項1または2に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項4】 炭素材料粉末がホウ素を含有するものであって、前記混合粉末の広角X線回折パターンで測定される回折ピークの内、炭素の(101)面からの回折線と炭素の(100)面からの回折線の各々のピーク強度I(C;101)とI(C;100)が、

$$I(C;101)/I(C;100) \geq 2$$

を満足する請求項1または2に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項5】 実質的にホウ素を含有しない炭素材料粉末とホウ素を含有する珪素材料粉末との混合粉末であって、該混合粉末中の炭素含有量をx(wt%)、珪素含有量をy(wt%)、ホウ素含有量をz(wt%)とし、x+y+zが実質的に100%であるとしたときに、

$$0.01+0.1 \times z/(y+z) \leq (y+z)/(x+y+z) \leq 0.15+z/(y+z)$$

を満足することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項6】 前記混合粉末において、ホウ素を含有する珪素材料粉末が

$$0.1 \leq z/(y+z) \leq 0.5$$

を満足する請求項5記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項7】 ホウ素を含有する炭素材料粉末とホウ素を含有する珪素材料粉末との混合粉末であって、該混合粉末中の炭素含有量をx(wt%)、珪素含有量をy(wt%)、ホウ素を含有する珪素材料粉末中に存在するホウ素の含有量をz₁(wt%)、ホウ素を含有する炭素材料粉末中に存在するホウ素の含有量をz₂(wt%)、及びz=z₁+z₂として、x+y+zが実質的に100%であるとしたときに、

$$0.01+0.1 \times z_1/(y+z_1) \leq (y+z_1)/(x+y+z) \leq 0.15+z_1/(y+z_1)$$

を満足することを特徴とする請求項1、2および4のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項8】 前記混合粉末中において、ホウ素を含有する珪素粉末が、

$$0.1 \leq z_1/(y+z_1) \leq 0.5$$

を満足する請求項7に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項9】 前記混合粉末中において、ホウ素を含有する炭素粉末が、

$$0.005 \leq z_2/(x+z_2) \leq 0.1$$

を満足する請求項7または8に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項10】 該負極活物質の50%累積径(d₅₀)が1～100μmであることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項11】 正極活物質、負極活物質および非水系電解質を含有するリチウム二次電池において、該負極活物質として請求項1～10のいずれかに記載の負極活物質を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池用負極活物質およびこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。さらに詳しくは、本発明は黒鉛の理論容量を超える高い初期効率、優れたサイクル特性を有するリチウム二次電池用負極活物質およびこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は高エネルギー密度を有するため、移動体通信、携帯用情報端末用電源として利用され、端末の普及とともにその市場が急速に伸びている。それに伴い端末機器の特徴である小型、軽量をさらに追及するため、機器の中で大きな容積を占める電池に対し更なる小型、軽量化の性能改善が求められている。

【0003】 現在そのリチウムイオン二次電池に使用されている負極活物質は主に黒鉛系炭素質材料である。負極活物質としての黒鉛系炭素質材料は、300mAh/gを越える高い放電容量、90%以上の高い初期効率を有する。更に、充放電でのリチウムイオンの黒鉛層面間への挿入脱離に伴う膨張収縮が10%程度と低く、充放電サイクルに伴う放電量の劣化が非常に小さく、500回の充放電でも50%以上の放電容量を保持し得る。この様に黒鉛系炭素質材料はリチウムイオン二次電池用負極活物質として望ましい性質を備えているのである。

【0004】 しかしながら、その材料中にリチウムを可逆的に挿入・脱離できる量は炭素6原子に対してリチウム1原子が限界であり、電気容量にして372mAh/gが炭素材料の充放電に対する理論的な限界容量である。現行の二次電池に対しては更なる容量の増大が望まれており、

実用電池へ広く採用されている黒鉛系炭素質材料の有する高い初期効率、充放電における低い膨張収縮率、高いサイクル特性を維持したままで、黒鉛の理論容量を超えるような高い放電容量を有する負極活物質材料の開発が望まれている。

【0005】このような状況の下、炭素以外の材料、例えば合金や無機化合物で372mAh/gを大きく上回る容量を有する材料の探索が徐々に行われつつある。その中でも特に、錫、珪素を含んだ結晶質、非晶質酸化物材料で1000mAh/gに近い放電容量を発揮することが見い出された（例えば、特開平7-220721号公報、特開平7-249409号公報、等）。また、最近珪素単体を負極活物質に用いた場合、3000mAh/g前後の初期放電容量を示し（第38回電池討論会、3A16（1997））、珪素酸化物を負極活物質に用いた場合、1500mAh/g前後の初期放電容量を示して（第38回電池討論会、3A17（1997））、黒鉛系炭素質材料の限界容量をはるかに超える放電容量を有することが報告された。しかしながら、いずれの材料もその初期放電容量に対して初期充電容量が大きい、すなわち、充放電時の容量ロスが非常に大きく（両材料ともに1000mAh/g程度）、サイクル特性が低い（充放電開始後数サイクルで容量が半減）ことが大きな問題であった。特開平10-83817号公報、特開昭53-136630号公報、特開平8-138744号公報、特開平7-29602号公報、特開平10-162823号公報、特開平6-325764号公報、特開平8-203524号公報、特開平7-240201号公報、特開平9-63651号公報、等にはリチウムイオン二次電池用負極活物質としての種々の金属及び合金が開示されている。また、特開平6-60867号公報、特開平7-122274号公報、特開平9-147856号公報、特開平7-57780号公報、特開平10-125309号公報、特開平10-64541号公報、特開平10-64542号公報、特開平10-134800号公報、等にはリチウムイオン二次電池用負極活物質としての種々の金属酸化物及び金属カルコゲン化物が開示されている。この様に、合金や酸化物等をリチウムイオン二次電池負極活物質として用いた場合、充電時の活物質とリチウムとの反応はいわゆる合金化反応となり、必然的に充放電によるその体積の膨張収縮が非常に大きく膨張率で100%に達することがあることが一般に知られている。そのため安全上問題が無いように電池を設計することが困難であると共に、それら負極活物質自身が充放電による体積の膨張収縮によって劣化し、その容量が充放電サイクルと共に急激に減少する。

【0006】特開平7-29602号公報、特開平10-162823号公報、特開平6-325764号公報、特開平9-63651号公報、等には金属又は合金にグラファイト、カーボンブラック等の導電材を混合したものがリチウムイオン二次電池用負極活物質として開示されている。特開平10-144316号公報には金属酸化物と炭素材料を混合したものがリチウ

ムイオン二次電池用負極活物質として開示されている。金属酸化物を用いた場合には酸素とリチウムイオンとの副反応により本質的に不可逆容量が大きくなり、その分余分の正極材料を必要とするために好ましいものではない。また金属または合金と炭素質物質を混合した活物質に於いても、合金系及び炭素粉末の性状の最適化及び合金組成と合金/炭素質物質との混合比の関係等の最適化が図られておらず、負極活物質の初期効率、放電容量、サイクル特性、負極の充電による膨張率等に問題を有するためリチウムイオン二次電池への実際の応用が困難であった。

【0007】国際公開番号W098/24135号公報には珪素又はその化合物を有機材料又は炭素材料の存在下で熱処理して得られる負極用材料が開示されているが、実質的に単に珪素と炭素からなる材料であるために、リチウムとの合金反応を起こす珪素の充放電に伴う非常に大きな膨張収縮の問題及びサイクル特性が低いという問題が解決されていない。特開平11-40158号公報にはホウ素及び珪素を含有するリチウムイオン二次電池負極用炭素材料が開示されているが、その放電容量は低いものに留まっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規なリチウム二次電池用負極活物質およびこれを用いてなるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0009】本発明はまた、高い放電容量を実現しながら、高い初期効率とサイクル特性を有するリチウム二次電池およびこれに用いる負極活物質を提供することを目的とする。

【0010】本発明はさらに、黒鉛の理論容量である372mAh/gを越える放電容量を実現しながら、高い初期効率とサイクル特性を有し、充放電に伴う膨張収縮の問題を解決することにより、実用的なリチウムイオン二次電池の負極活物質として黒鉛系炭素質材料が有する優れた特徴（高い初期効率、充放電に伴う低い膨張収縮）保持し、従って現行のリチウムイオン二次電池に搭載可能である、新規なリチウムイオン二次電池用負極活物質およびこれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らはリチウム二次電池用負極活物質に使用可能な黒鉛系炭素粉末の高い初期効率と高いサイクル特性、充放電時的小さな膨張収縮率等の優れた性能を保持しつつ、その放電容量が更に黒鉛の理論容量を超えること目指して鋭意検討を重ねた。

【0012】その結果、本発明者らは、ある適度な粒度を有する珪素材料粉末に低濃度のホウ素を混合し、ある条件で熱処理することにより、含有するホウ素量から熱力学的に推定されるホウ化珪素（SiB₄）の量よりか

なり少ない量のホウ化珪素しか存在しない実質的に過冷却状態にあるホウ素含有珪素材料粉末を得ることができ、それを用いることにより珪素が本来保有する黒鉛系炭素質材料をはるかに超える大きな放電容量を保持したまま容量ロスが大幅に改善され、サイクル特性の良好な優れた電極特性を発揮することを見い出した。

【0013】本発明者らは、さらに検討を加えた結果、上記したような適度なホウ素含有量と適切な結晶学的特徴を有する珪素粉末を、炭素材料粉末と混合して負極活物質として用いることにより、上記したような優れた放電容量、初期効率、およびサイクル特性に加えて、充放電に伴う膨張収縮に関しても良好な結果が得られ、殊に、適切な結晶学的性状を有する炭素材料粉末に、上記したような適度なホウ素含有量と適切な結晶学的特徴を有する珪素材料粉末を、該珪素材料粉末中のホウ素含有量に応じて適切な割合で混合、複合化することによって得られた混合粉末は、黒鉛の理論容量である372mAh/gを越える放電容量を実現しつつ高い初期効率と高いサイクル特性を有し充放電に伴う膨張収縮の問題が最小限に抑えられることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。

【0014】即ち、本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、ホウ素を含有するまたは含有しない炭素材料粉末と、ホウ素を含有する珪素材料粉末との混合粉末からなり、前記珪素材料粉末におけるホウ素含有量が0.1～50重量%であることを特徴とする。

【0015】本発明の好ましい実施態様においては、前記混合粉末の広角X線回折パターンで測定される回折ピークの内、Siの(111)面からの回折線とSiB₄の(021)面からの回折線の各々のピークI(Si;111)とI(SiB₄;021)が、

$$I(SiB_4;021)/I(Si;111) \leq 1$$

を満足する負極活物質が示される。

【0016】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記炭素材料粉末が実質的にホウ素を含有しないものであり、かつ前記混合粉末の広角X線回折パターンで測定される回折ピークの内、炭素の(101)面からの回折線と炭素の(100)面からの回折線の各々のピーク強度I(C;101)とI(C;100)が、

$$I(C;101)/I(C;100) \geq 1$$

を満足する負極活物質が示される。

【0017】本発明の別のさらに好ましい実施態様においては、前記炭素材料粉末が実質的にホウ素を含有するものであり、前記混合粉末の広角X線回折パターンで測定される回折ピークの内、炭素の(101)面からの回折線と炭素の(100)面からの回折線の各々のピーク強度I(C;101)とI(C;100)が、

$$I(C;101)/I(C;100) \geq 2$$

を満足する負極活物質が示される。

【0018】本発明のまた別の好ましい実施態様におい

ては、実質的にホウ素を含有しない炭素材料粉末とホウ素を含有する珪素材料粉末との混合粉末であって、該混合粉末中の炭素含有量をx(wt%)、珪素含有量をy(wt%)、ホウ素含有量をz(wt%)とし、x+y+zが実質的に100%であるとしたときに、

$$0.01+0.1 \times z/(y+z) \leq (y+z)/(x+y+z) \leq 0.15+z/(y+z)$$

を満足すること、さらにホウ素を含有する珪素材料粉末が

$$0.1 \leq z/(y+z) \leq 0.5$$

を満足することを特徴とする負極活物質が示される。

【0019】本発明のまた別の好ましい実施態様においては、ホウ素を含有する炭素材料粉末とホウ素を含有する珪素材料粉末との混合粉末であって、該混合粉末中の炭素含有量をx(wt%)、珪素含有量をy(wt%)、ホウ素を含有する珪素材料粉末中に存在するホウ素の含有量をz₁(wt%)、ホウ素を含有する炭素材料粉末中に存在するホウ素の含有量をz₂(wt%)、及びz=z₁+z₂として、x+y+zが実質的に100%であるとしたときに、

$$0.01+0.1 \times z_1/(y+z_1) \leq (y+z_1)/(x+y+z) \leq 0.15+z_1/(y+z_1)$$

を満足すること、さらにホウ素を含有する珪素材料粉末が、

$$0.1 \leq z_1/(y+z_1) \leq 0.5$$

を満足すること、またホウ素を含有する炭素材料粉末が、

$$0.005 \leq z_2/(x+z_2) \leq 0.1$$

を満足することを特徴とする負極活物質が示される。

【0020】さらに本発明の好ましい実施態様においては、その負極活物質粉末の50%累積径(d₅₀)が1～100μmである負極活物質が示される。

【0021】上記諸目的を達成する本発明はまた、正極活物質、負極活物質および非水系電解質を含有するリチウム二次電池において、該負極活物質として、ホウ素を含有するまたは含有しない炭素材料粉末と、ホウ素を含有する珪素材料粉末からなり、その珪素材料粉末におけるホウ素含有量が0.1～50重量%である負極活物質を用いることを特徴とするリチウム二次電池である。

【0022】

【発明の実施の形態】以下に本発明の具体的な内容について実施態様に基づき詳細に説明する。

【0023】本発明に係るリチウム二次電池用負極活物質は、ホウ素を含有するまたは含有しない炭素材料粉末と、ホウ素を含有する珪素材料粉末との混合粉末からなり、前記珪素材料粉末におけるホウ素含有量が0.1～50重量%であることを特徴とする。

【0024】このような混合粉末とした場合、本発明に係る負極活物質は、高い放電容量を有するにもかかわらず、サイクル特性と充放電時の膨張収縮率に関して特に優れた性能を有するものとなる。その原因は明らかになつてはいないが、混合粉末中には炭素材料粉末、代表的

には高黒鉛化度の炭素材料粉末が含有されており、一般にこの様な炭素材料粉末は容易に変形可能であるために、ホウ素を含有する珪素材料粉末の充放電に伴う比較的大きな膨張収縮を緩衝させる事がその重要な原因の一つであると考えている。

【0025】本発明に係る負極活物質において用いられるホウ素含有珪素材料粉末は、例えば、珪素材料にホウ素を低濃度で混合、熱処理し、必要に応じて粉碎、分級して得られ、 SiB_4 等のホウ化珪素の量が少ない実質的に過冷却状態にあるホウ素含有珪素材料粉末である。このように、粒度、比表面積、及び、共存相として生成するホウ化珪素の量を制御した材料を用いることにより、電極としての大量製造を可能にするだけでなく、黒鉛系炭素質材料よりもはるかに大きな放電容量を有し、且つ、充放電時の容量ロスを劇的に低減しサイクル特性を飛躍的に改善することことができる。

【0026】この珪素単体の電極特性を改善するのに大きな役割を果たしたホウ素の効果について以下のように考察する。

【0027】珪素単体及び珪素酸化物とリチウムの反応は、本系と類似の反応が進行すると予想される錫金属、酸化物に関する報告 (J.Electrochem.Soc., 144, 6, 2045 (1997)) に基づけば、以下のように推察される。すなわち、この反応は、基本的にホストである珪素とリチウムとの合金化・脱合金化反応と考えられる。珪素が充電時に多量のリチウムと合金化反応した場合、リチウムの濃度変化に伴って数々の相変化を起こすと共に大きな体積膨張が生じる。逆に放電の場合には、リチウムとの合金相からリチウムが脱離するに伴い、相変化と共に大きな体積収縮が起こる。珪素単体及び珪素酸化物で起こる不可逆容量の発生原因に関しては明らかではないが、充放電時に起こる大きな相変化や体積変化のために、電極の形態が崩壊して集電効率が低下することが充放電時の大容量ロスや可逆性の低下の原因になり得る。

【0028】本発明に係るホウ素化合物の量が少ない実質的に過冷却状態にあるホウ素含有珪素材料粉末を用いることにより上記不可逆容量が低減する理由についても今のところ明らかではないが、例えば、珪素単体と比べて本発明のホウ素含有珪素材料粉末の方が、リチウムとの最大合金組成が小さい場合には、充電深度が浅くなつて結晶構造の膨張が抑えられるために、集電効率の低下が抑制されて不可逆容量が低減することや、ホウ素を含有することでリチウムの拡散に適した結晶構造となる場合には、純粹な珪素中よりもリチウムの拡散が速くなつて不可逆容量が低減すること、ホウ素のドープによるアクセプターレベルの形成で材料自体の電気伝導性が向上するために不可逆容量が低減すること、等が考えられる。

【0029】本発明に係る負極活物質に用いられるホウ素含有珪素材料粉末は、当該珪素材料粉末におけるホウ

素濃度として重量換算で0.1～50%を満たすことが必要である。ホウ素濃度が0.1重量%未満の場合にはホウ素を含むことによる効果が十分に発揮されず、珪素単体と同様充放電時に大きな容量ロスを示すため好ましくない。一方、ホウ素濃度が0.1重量%以上の材料でホウ素を含むことによる電極特性の劇的な改善が見られた。また、ホウ素濃度が50重量%を超える場合には、多量に生成する SiB_4 等のホウ化珪素がリチウムの吸蔵(合金化)反応に寄与しないため、重量あたりの放電容量、エネルギー密度が極度に低下してしまうため好ましくない。さらに好ましくは、ホウ素濃度が10重量%～50重量%であることが望ましく、20重量%～40重量%が更に望ましい。該珪素材料粉末中に含まれるホウ素量含有量が10重量%以上になると、該珪素材料粉末はより高いサイクル特性を示すことが可能となる。これは、本発明の検討の中で見出されたホウ素添加によって充放電に伴う珪素材料粉末の膨張収縮が抑制されるという現象において、ホウ素含有量が10重量%以上の場合にはその効果が顕著に高くなるためであろうと考えている。

【0030】さらに、本発明においては、混合粉末の広角X線回折パターン測定で観測される回折ピークの内、ホウ素含有珪素材料粉末由来のSiの(111)面からの回折線と SiB_4 の(021)面からの回折線の各々のピーク強度 $I(\text{Si}; 111)$ と $I(\text{SiB}_4; 021)$ が、

$$I(\text{SiB}_4; 021)/I(\text{Si}; 111) \leq 1$$

なる関係を満たすことが望ましい。

【0031】このピーク強度比が1を超える場合には、共存する SiB_4 が材料中に相当量存在することを意味し、 SiB_4 自体はリチウムの吸蔵(合金化)反応に寄与しないため、重量あたりの放電容量、エネルギー密度が極度に低下しまい、サイクル特性も低くなる恐れがあるためである。

【0032】ここで、本発明のリチウム二次電池用負極活物質中のホウ素を含有する珪素材料粉末由来の広角X線回折パターンは主にはSiと SiB_4 由来のピークに帰属される。しかし、上記のホウ素を含有する珪素材料粉末は単なるSiと SiB_4 の単純な混合物では無い。透過電子顕微鏡による観察からは、ホウ素を含有する珪素材料粉末の各粒子中に微細なホウ素化珪素(SiB_4)が多数析出していること、もしくは析出初期の段階にあることが、また、該珪素材料粉末の各粒子には非常に複雑な局所歪みが数多く存在していることが認められる。詳しいメカニズムは明らかでは無いが、本発明者等は、この様な析出 SiB_4 のサイズや析出形態や該珪素材料粉末中に固溶しているホウ素や多くの局所歪み等が、活物質の優れた性能発現に寄与しているものと考えている。

【0033】また、該ピーク強度比が意味するところの SiB_4 の存在割合は、平衡論的には添加するホウ素量と反応温度で決定される(ホウ素と珪素の相図について

は、例えば、J. Less-Common Met., 71, 195(1980)で報告されている。)が、原料の珪素の形態や焼成パターンにより、材料中に共存する SiB_4 等のホウ化珪素の量が大きく左右される。特に、原料の珪素が粉末であり、熱処理工程での降温過程が早い場合には、材料中の SiB_4 の存在割合が小さく、従って、ホウ化珪素の量が少ない実質的に過冷却状態にあるホウ素含有珪素材料を調製することが可能である。

【0034】なお、ホウ素含有珪素材料粉末に関し、該ピーク強度比 $I(\text{SiB}_4;021)/I(\text{Si};111)$ の下限値としては、特に限定されるものではないが、以下に示すような理由の下に、ゼロという値を含み得る。すなわち、ホウ素含有珪素材料粉末は、上記したように0.1重量%という少量のホウ素含有によっても、珪素材料単独の場合と比較して電極特性における劇的な改善性を発揮するものであり、このような少量を添加した態様においてはホウ素が完全に珪素と固溶して SiB_4 のピークが観測されないためである。また現在の広角X線回折法の測定精度においては、当該ピーク強度比の検出限界値が0.01程度であり、これよりも低い値においては、 SiB_4 由来の回折ピークが存在していてもバックグラウンドにおけるノイズと判別することが困難な場合がある。このため、当該ピーク強度比が0.01以下である場合、 SiB_4 由来の回折ピークが存在していたか否か明らかに判別することは困難であるが、いずれにしても、ホウ素が珪素材料粒子中に含有されていることが明らかである限りにおいては、ホウ素が完全に珪素に固溶した状態にあるか、あるいは一部がホウ化珪素として析出しているかは別として、本発明の実施態様となるものである。なお、該ピーク強度比が0.01以上1以下である場合は、もちろん、本発明に、好ましい実施態様として含まれる。

【0035】また、ホウ素を含有する該珪素材料粉末の結晶化度については特に規定はされないが、ホウ素を含有する該珪素材料粉末の結晶化度が極端に低い場合(例えばX線回折で評価される結晶子サイズが10nm以下である場合)には、その充放電時に電位が充放電量に対してフラットな依存性を示さなくなり電池に用いたときの放電量に依存しない安定した電圧の確保という観点から望ましくない。

【0036】さらに、ホウ素含有珪素材料粉末の粒度に関しては、本発明に係る炭素材料粉末と該ホウ素含有珪素材料粉末との混合粉末からなる負極活物質が、50%累積径(d_{50})が1~100μm、より好ましくは5~50μmを満たすことが望ましいことから、ホウ素含有珪素材料粉末自体についても同様の粒度範囲のものであることが望まれる。すなわち、 d_{50} が1μm未満の場合には、小さな粒径の粉体が多く含まれるためハンドリング性が悪くなる傾向が認められることや、バインダーや導電剤が多く必要となり単位体積あたりのエネルギー密度が低下する可能性があるため好ましくない。一方、 d

$_{50}$ が100μmを超える場合には、リチウムが活物質粉末の内部まで拡散することが困難となる可能性や、現行のリチウム電池の電極厚みが200μm以下程度であり電極作成が困難となる可能性があるため好ましくない。

【0037】また、ホウ素含有珪素材料粉末の比表面積に関しては、100m²/g以下であることが望ましい。この比表面積が100m²/gを超える場合には、表面積が大きいために初期充電の際に電解質との反応を起こして容量ロスを大きくする可能性や、充放電サイクルの際に材料中に吸収したリチウムと電解質中の溶媒との反応性が高くなつて安全性が低下する可能性があるため好ましくない。一方比表面積の下限値としては、特に限定されるものではないが、リチウムが活物質粉末の内部まで拡散することが困難となる可能性や、薄肉な電極作成が困難となる可能性から、0.01m²/g程度である。

【0038】一方、本発明に係るリチウム二次電池用負極活物質において用いられる炭素材料粉末としては、結晶化度の高いもの(いわゆる高黒鉛化度)を有する炭素材料粉末であることが放電容量の観点から望ましい。高い結晶化度はX線回折等で確認可能である。この場合、炭素材料粉末は導電材としても働くと共に約300mA h/gの放電容量を有する負極活物質としても働く。なお、炭素材料粉末は、実質的にホウ素を含有していないくとも、ホウ素を含有していても良い。

【0039】さらに、炭素材料粉末が、ホウ素を実質的に含有しない場合には、混合粉末の広角X線回折パターンで測定される回折ピークの内、該炭素材料粉末由来の内の二つの回折線即ち炭素の(101)面からの回折線と炭素の(100)面からの回折線の各々のピーク強度 $I(C;101)$ と $I(C;100)$ が、

$$I(C;101)/I(C;100) \geq 1$$

を満足することが望ましい。この時、炭素材料粉末自身の結晶化度(黒鉛化度)が高いために放電容量が大きくなるので、ホウ素を含有する該珪素材料粉末の混合量を低下させることができとなり、そのために負極材全体の充電による膨張率を低く抑えることが可能となる。

【0040】該ピーク強度比 $I(C;101)/I(C;100)$ が1より小さい場合には、炭素材料粉末自身の放電容量が小さく、黒鉛の理論容量を超える放電容量を実現するためにホウ素を含有する該珪素材料粉末を多量に混合する必要が生じ、負極材としての充電による膨張率が大きくなり、該混合粉末が十分なサイクル特性を発揮することが難しくなつてくる虞れがある。

【0041】一方、ホウ素を含有する炭素材料粉末に関しては、一般にホウ素を含有する炭素材料粉末の結晶化度は高くその放電容量が大きいために、そもそも該炭素材料粉末がホウ素を含有していること自体が好ましい。特に、該炭素材料粉末中に対する該炭素材料粉末中に含有されるホウ素の重量含有量は0.5%以上10%以下である

ことが望ましい。10%以上のホウ素の含有量は、広角X線回折パターン測定でも明らかな様に該炭素材料粉末の結晶化度向上に殆ど寄与せず電気化学的に不活性なB₄Cを生成するだけであり、容量向上には何等寄与しないばかりかB₄C生成の分だけ単位重量当たりの容量を減少させる結果となる。また、上記のホウ素を含有する炭素材料粉末は広角X線回折パターンで測定される回折ピークの内、炭素の(101)面からの回折線と炭素の(100)面からの回折線の各々のピーク強度I(C;101)とI(C;100)が、

$$I(C;101)/I(C;100) \geq 2$$

を満足することが望ましい。この時、炭素材料粉末の結晶化度がより向上するため、黒鉛の理論容量に近い容量を発現しやすくなる。

【0042】また、炭素材料粉末のその粉体としての性状は、リチウム二次電池用負極活物質の粉体としての性状をほぼ決めることになるので、上記したようなリチウム二次電池用負極活物質に求められる粉体としての性状

$$0.01+0.1 \times z/(y+z) \leq (y+z)/(x+y+z) \leq 0.15+z/(y+z) \quad (1)$$

を満足することによって該混合粉末は高容量、高初期効率、高サイクル特性を有し、充放電時の膨張収縮を抑制することが可能となる。0.05+0.1×z/(y+z) ≤ (y+z)/(x+y+z) ≤ 0.1+z/(y+z)を満足することが更に好ましい。(y+z)/(x+y+z)が0.01+0.1×z/(y+z)より小さい場合には、該混合粉末は十分な放電容量を得ることが出来なくなる虞がある。また、(y+z)/(x+y+z)が、0.15+z/(y+z)より大きいときは該混合粉末の放電容量は大きいが、充放電による負極の膨張収縮が大きくなり、該混合粉末は十分なサイクル特性特性を実現できなくなる虞がある。

【0045】本発明に係る混合粉末が上記条件式(1)

$$0.01+0.1 \times z1/(y+z1) \leq (y+z1)/(x+y+z) \leq 0.15+z1/(y+z1) \quad (2)$$

を満足することによって該混合粉末は高容量、高初期効率、高サイクル特性を有し、充放電時の膨張収縮を抑制することが可能となる。0.05+0.1×z1/(y+z1) ≤ (y+z1)/(x+y+z) ≤ 0.1+z/(y+z1)を満足することが更に好ましい。(y+z1)/(x+y+z)が0.01+0.1×z1/(y+z1)より小さい場合には、該混合粉末は十分な放電容量を得ることが出来なくなる虞がある。また、(y+z1)/(x+y+z)が、0.15+z1/(y+z1)より大きいときは該混合粉末の放電容量は大きいが、充放電による負極の膨張収縮が大きくなり、該混合粉末は十分なサイクル特性特性を実現できなくなる虞がある。

【0047】本発明に係る混合粉末が上記条件式(2)を満たす場合において、さらに、前述したホウ素含有珪素材料粉末における好ましいホウ素含有量の条件およびホウ素含有炭素材料粉末における好ましいホウ素含有量の条件、すなわち、条件式(2)における変数を用いて表すと、

$$0.1 \leq z1/(y+z1) \leq 0.5$$

および、

を満足するように、該炭素材料粉末の平均粒子径、粒度分布、比表面積、タップ密度、粉末粒子、粒子形状の分布および安息角等の粉体として性状が調製されたものであることが望ましい。例えば、該炭素材料粉末の50%累積径d₅₀ (平均粒子径)は10μm以上50μm以下であることが、比表面積は0.1m²/g以上5m²/g以下であることが望ましい。

【0043】さらに、本発明に係る、ホウ素を含有しないまたは含有する炭素材料粉末とホウ素含有珪素粉末との混合粉末からなる負極活物質は、珪素材料粉末中のホウ素含有量に応じて、以下に示すような適切な割合で混合、複合化することがより望ましい。

【0044】まず第一に、使用される炭素材料粉末が実質的にホウ素を含有していない場合には、混合粉末中の炭素含有量をx(wt%)、珪素含有量をy(wt%)、ホウ素含有量をz(wt%)とし、x+y+zが実質的に100%であるとしたときに、

$$0.15+z/(y+z) \quad (1)$$

を満たす場合において、さらに、前述した珪素材料粉末における好ましいホウ素含有量の条件、すなわち、条件式(1)における変数を用いて表すと、

$$0.1 \leq z/(y+z) \leq 0.5$$

を満足することが望ましい。

【0046】第2に、炭素材料粉末がホウ素を含有している場合には、混合粉末中の炭素含有量をx(wt%)、珪素含有量をy(wt%)、ホウ素を含有する珪素材料粉末中に存在するホウ素の含有量をz1(wt%)、ホウ素を含有する炭素材料粉末中に存在するホウ素の含有量をz2(wt%)、及びz=z1+z2として、x+y+zが実質的に100%であるとしたときに、

$$0.15+z1/(y+z1) \quad (2)$$

$$0.005 \leq z2/(x+z2) \leq 0.1$$

を満たすことが望ましい。

【0048】次に、本発明の負極活物質の調製方法について説明する。

【0049】本発明のリチウム二次電池用負極活物質において用いられるホウ素含有珪素材料粉末は、特に限定されるわけではないが、例えば、以下の方法によって調製され得る。すなわち、d₅₀が1～100μmの珪素粉末に対して、ホウ素換算で0.1～50重量%のホウ素化合物粉末を混合したものをアルゴン雰囲気下1350℃～1400℃まで昇温後、1～10時間保持し、その後15℃/分程度の速度で600℃まで急冷した後、5℃/分程度の速度で室温付近まで冷却する。焼成により得られた粉末は、必要に応じて解碎、分級により粒度を調整する。ここで焼成雰囲気は非酸化性雰囲気であればよく、例えばアルゴン以外に窒素等を用いることも可能である。

【0050】ここで原料として用いた珪素粉末は、Si以外に種々の元素を含んでいても良い。例えば、炭素、

酸素、水素、窒素、硫黄、リン、ハロゲン、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Biなどを少なくとも1種類含んでも良い。これら元素の総含量は0～10重量%が好ましい。さらに0～5重量%がより好ましい。

【0051】また、もう一方の原料であるホウ素化合物粉末は、最終的に本発明の規定範囲内のホウ素濃度で珪素中にホウ素の形で固溶し得るものであればよく、ホウ素化合物として、例えば、ホウ素単体、酸化ホウ素、ホウ酸、炭化ホウ素、窒化ホウ素などの1種または複数を好適に用いることが可能である。

【0052】混合方法についても試料同士が十分均一に混ざりあっていればよく、例えば、V-ブレンダー、ニーダー、ボールミルなどを好適に用いることができるが、特にこれらに限定されるものではない。また焼成後のホウ素含有珪素材料粉末の粒度、比表面積の調整には工業的に通常用いられる方法を用いることが可能である。例えば、粉碎にはボールミル、ピンミル、ディスクミル、インペラーミル、ジェットミル、ローラーミル、スタンプミル、カッティングミル等が、分級には空気分級機、ふるい等が好適に用いられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0053】また、本発明のリチウム二次電池用負極活物質に用いられる炭素材料粉末は、例えば以下の方法によって調製され得る。まず、ホウ素を含有しない炭素材料粉末の場合、コールタール系のピッチコークス(炭化品)を粉碎分級し、325meshアンダーで10μm以下の粒子が体積で10%以下になるように調製して得られる炭素材料粉末をアルゴン雰囲気下等の非酸化性雰囲気下約2900℃まで昇温後、約1時間保持し、その後室温付近まで放冷する。熱処理により得られた粉末は、簡単な解碎によって本発明のリチウム二次電池用負極活物質に用いることが可能な炭素材料粉末を得る。また、ホウ素を含有する炭素材料粉末の場合、コールタール系のピッチコークス(炭化品)を粉碎分級し、325meshアンダーで10μm以下の粒子が体積で10%以下になるように調製して得られる炭素材料粉末に対して325meshアンダーのホウ素単体、酸化ホウ素、ホウ酸、炭化ホウ素、窒化ホウ素などの1種または複数のホウ素化合物粉末をホウ素換算で約0.5wt%～約10wt%添加混合した上でアルゴン雰囲気下約2900℃まで昇温後、約1時間保持し、その後室温付近まで放冷する。この場合通常熱処理後の粉碎・分級が必要となるのでこれを行って、本発明のリチウム二次電池用負極活物質に用いることが可能な炭素材料粉末を得る。

【0054】本発明において用いられる炭素材料粉末としては、特に限定されるものではなく、上記したようなコールタール由来の人造黒鉛の他に、石油タール由来の人造黒鉛、天然黒鉛、キッシュ黒鉛等であり得、またはこれらに熱処理等でホウ素を含有させたものを用いることもできる。

【0055】さらにこれらの炭素材料粉末とホウ素含有珪素材料粉末とを混合して本発明に係る混合粉末を調製するに際しての、混合方法についても粉末同士が十分均一に混ざり合っていればよく、例えば、これら二種類の粉末をV-ブレンダー、ニーダー、ボールミルなどを好適に用いて混合したり、湿式混合をすることもできるが、特にこのような混合方法に限定されるものではない。また、ホウ素含有珪素材料粉末の優れた特性が影響を受けない限りにおいては、混合の過程で粒子同士の一部反応や融合が起こっても良い。また焼成後のホウ素を含有する炭素材料粉末の粒度、比表面積等の調整には工業的に通常用いられる方法を用いることが可能である。例えば、粉碎にはボールミル、ピンミル、ディスクミル、インペラーミル、ジェットミル、ローラーミル、スタンプミル、カッティングミル等が、分級には空気分級機、ふるい等が好適に用いられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0056】しかしながら、標準的な小型リチウム二次電池1個で用いられる負極活物質の重量が10g程度と少ないことと塗布厚みが200μm程度以下と薄いことより、該混合工程は、好ましくは、粉末粒子1個1個のレベルでの混合という高度な均一性を達成できるものであることが望ましい。この高度な均一性は、例えば、界面活性剤を少量混合した水又はイソプロピルアルコールやメタノールやエタノール等を2重量部に対して負極活物質1重量部を装入した上で、いわゆる湿式混合を行って後に乾燥、解碎を行うことで得られるが、特にこの方法に限定されるものではない。

【0057】本発明のリチウム二次電池用負極活物質の調製方法を例示的に述べたが、本発明のリチウム二次電池用負極活物質は上記の調製方法によって限定されるものではない。本発明のリチウム二次電池用負極活物質の他の調整方法の例は、シランガスとジボランガスの所定比の混合ガスをArガスをキャリアーガスとしてプラズマ処理してホウ素含有珪素材料粉末を得、これを約1380℃程度で約1時間熱処理することで本発明のリチウム二次電池用負極活物質に使用可能なホウ素を含有する珪素材料粉末を得、これと炭素材料粉末又はホウ素を含有する炭素材料粉末を高度に均一混合する事によって本発明のリチウム二次電池用負極活物質が得られるというものもある。別な例では、珪素粉末とホウ素金属を所定比で混合してボールミルを用いて約20時間十分にメカニカルアロイングし、得られたものを約1380℃で約1時間熱処理して、適度な粉碎分級を行って本発明のリチウム二次電池用負極活物質に使用可能なホウ素を含有する珪素材料粉末を得、これと炭素材料粉末又はホウ素を含有する炭素材料粉末を高度に均一混合する事によっても本発明のリチウム二次電池用負極活物質が得られるというものもある。

【0058】本発明のリチウム二次電池用負極活物質

は、実質的に大部分の珪素と炭素は化学的には化合物や固溶体を形成していない、もしくは原子レベルでは混合していないものであるが、必ずしもこれら二種の粉末の単純な混合である必要はなく、本発明の作用効果を著しく妨げない範囲で、例えば特殊な粉碎機を用いて粉碎を行いながら混合したものであっても良い。更には一部ケミカルアロイングを進行させたものであっても良く、またこれら二種の粉末が部分的に接着した形になったものでも良い。

【0059】本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、実質的には炭素とホウ素と珪素からなるものであるが、本発明の作用効果を著しく妨げない範囲であれば、原料または製造過程に由来する工業的レベルの不純物としての他の元素、または工業的な装置や操業条件により不可避的に導入される他の元素を含有していても良いし、他の元素や化合物を何らかの目的で添加したものであっても良い。

【0060】本発明のリチウム二次電池用負極活物質を用いて負極を形成する方法としては、本発明のリチウム二次電池用負極活物質の性能を十分に引き出し且つ、賦型性が高く、化学的、電気化学的に安定であれば何らこれに制限されるものではない。例示すれば、本発明のリチウム二次電池用負極活物質に、ポリテトラフルオロエチレン等フッ素系樹脂の粉末あるいはディスパージョン溶液を添加後、混合、混練する方法がある。また、珪素材料粉末にカーボンブラック等の導電剤およびポリエチレン、ポリビニルアルコール等の樹脂粉末を添加した後、乾式混合物を金型に挿入し、ホットプレスにより成型する方法もある。さらに、珪素材料粉末にカーボンブラック等の導電剤、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等のフッ素系樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤をバインダーにして、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒を用いて混合することによりスラリーを作成し、集電体上に塗布、乾燥することにより成型することもできる。

【0061】なお、本発明のリチウム二次電池用負極活物質においては、共存している炭素材料粉末又はホウ素を含有している炭素材料粉末が導電材としての機能を十分果たすために、負極を形成する上で、更にカーボンブラック等の導電材を添加する必要は特にない。

【0062】本発明の負極活物質は、正極活物質と非水系電解質(例えば、有機溶媒系電解質)と適宜に組み合わせて用いることができるが、これらの非水系電解質(例えば、有機溶媒系電解質)や正極活物質は、リチウム二次電池に通常用いることのできるものであれば、特にこれを制限するものではない。

【0063】正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物 $\text{LiM(1)}_x\text{O}_2$ (式中、 x は $0 \leq x \leq 1$ の範囲の数値であり、式中、M(1)は遷移金属

を表し、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snの少なくとも一種類からなる)あるいは $\text{LiM(1)}_y\text{M(2)}_{2-y}\text{O}_4$ (式中、 y は $0 \leq y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中、M(1)、M(2)は遷移金属を表し、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、B、Al、In、Snの少なくとも一種類からなる)、遷移金属カルコゲン化物(TiS_2 、 NbSe_3 、等)、バナジウム酸化物(V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 、等)及びそのLi化合物、一般式 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{Ch}_{8-y}$ (式中、 x は $0 \leq x \leq 4$ 、 y は $0 \leq y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中、Mは遷移金属をはじめとする金属、Chはカルコゲン元素を表す)で表されるシェブレル相化合物、或いは活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。

【0064】非水系電解質(例えば、有機溶媒系電解質)における有機溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,1-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリドン、エチレングリコール、サルファイト、ジメチルサルファイト等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0065】電解質としては、従来より公知のものを何れも使用することができ、例えは、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB(C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{Li(CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li(CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li(CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li(CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li(HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li((CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiB}[C_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ 等の一種または二種以上の混合物を挙げることができる。

【0066】以下に本発明のリチウム二次電池用負極活物質の規定に用いた種々の物性値の表現方法、及び、測定方法を示す。

【0067】(1) 炭素含有量、珪素含有量、ホウ素含有量
ICP法(誘導結合高周波プラズマ分光分析法)により

定量した。

【0068】(2) 50%累積径 (d_{50})

分散された粒子に平行光線を照射した際の回折パターンを演算することにより粒度分布を解析し(フランホーファ回折)、重量の累積が50%となったところの粒径を50%累積径 (d_{50})として求めた。通常、各試料約0.2gを分散媒としての水20ccに入れ、さらに市販の界面活性剤を2~3滴加えたものを用いてセイシン企業社製粒度分布測定装置LMS-24により測定した。

【0069】(3) 比表面積

試料へ窒素を吸着させた際の各窒素分圧に対する吸着量曲線を基にBET法を用いて解析することにより比表面積を求めた。通常、各試料1~2gを用いて、日本ベル株式会社製BELSORP-36により測定した。

【0070】(4) $I(SiB_4;021)/I(Si;111)$

単色のX線を平行ビームにコリメートし、試料粉末に照射してSiの(111)面、及び、 SiB_4 の(021)面に対応するピークを測定する。バックグラウンドを除外したそれぞれのピーク強度からピーク強度比 $I(SiB_4;021)/I(Si;111)$ を算出した。

【0071】(5) $I(C;101)/I(C;100)$

単色のX線を平行ビームにコリメートし試料粉末に照射して炭素の(101)面からの回折線と炭素の(100)面からの回折線の各々のピークを測定する。バックグラウンドを除外したそれぞれのピーク強度からピーク強度比 $I(C;101)/I(C;100)$ を算出した。

【0072】

【実施例】以下、本発明の実施例により具体的に説明する。

実施例1~7および比較例1~4

＜原料粉末の調製＞コールタールピッチから得たピッチコーカス粉末をボールミルを用いて粉碎後、325meshによりふるい、ふるい下を取り出した。これに、ホウ素粉末(純度99.9%、325meshアンダー)を添加量を変えて良く混合したもの(ホウ素濃度で0,2,4,6wt%の4種類)を円筒形の黒鉛製坩堝中に封入し、ネジのついたふたで密閉した。この密閉坩堝を電気炉によってArガスを10L/min流しながら、約12°C/minの昇温速度で2900°Cまで昇温しこの温度で1時間保持した後に室温まで降温した。円筒形の黒鉛製容器から取り出した炭素粉末をインペラーミルを用いて粉碎分級し炭素材料粉末を得た。この粉末のX線回折パターンからピーク強度比 $I(C;101)/I(C;100)$ を測定し、また、ホウ素含有量を測定した。添加ホウ素濃度で0,2,4,6wt%の試料の熱処理後のホウ素含有量は各々0,1,2,2.5,4.3wt%であった。

【0073】珪素粉末(純度99.9%、325meshアンダー)にホウ素粉末(純度99.9%、325meshアンダー)を10,22,38,54,60,68wt%添加した後に良く混合し、この混合物を円筒形の黒鉛坩堝に封入しネジのついたふたで密閉した。こ

の密閉坩堝を電気炉によって10L/minのアルゴン気流中1385°Cまで昇温し、この温度で10時間保持し、その後室温付近まで放却した。ここで、1385°Cから600°Cまでの平均冷却速度は約33°C/minであった。得られた粉末をインペラーミルによって解碎後、325meshアンダーの粉末を得た。これらの試料のX線回折からピーク強度比 $I(SiB_4;021)/I(Si;111)$ を測定した。これらの粉末中のホウ素含有量を測定したところ、ホウ素添加量が10,22,38,54,60,68wt%である試料の熱処理、解碎後のホウ素含有量は各々10,21,37,52,59,66wt%であり、この熱処理でも添加ホウ素がほぼそのまま残留していた。

【0074】珪素粉末(純度99.9%、325meshアンダー)にホウ素粉末(純度99.9%、325meshアンダー)を45wt%添加した後に良く混合し、この混合物をボールミルを用いて23時間メカニカルアロイング処理を行い、その後上記と同様にして10L/minのアルゴン気流中1385°Cまで昇温しこの温度で1時間保持し、室温まで約3時間で冷却した。得られた粉末をインペラーミルによって粉碎後、325meshアンダーの粉末を得た。これらの試料のX線回折からピーク強度比 $I(SiB_4;021)/I(Si;111)$ を測定した。この粉末中のホウ素含有量を測定したところ、ホウ素含有量は44wt%であり、この処理でも添加ホウ素がほぼそのまま残留していた。

【0075】＜混合粉末の調製＞大型ビーカーに、エタノール約1kgと上記で得られたホウ素を含有する又は含有しない炭素材料粉末と上記で得られたホウ素を含有する珪素材料粉末の2種の粉末の合計で約500gを装入し、室温で約1時間攪拌した後に、沪紙を用いて吸引沪過して残った沪紙上の粉末を100°Cで24時間真空乾燥を行って混合粉末を得た。この混合粉末は混合前の粉末及び混合割合を変えて、複数種類作製した。

【0076】＜電極の作製及び電極評価試験＞表1に示した炭素材料粉末と珪素材料粉末を所定量混合して、得られた混合粉末中の炭素含有量x(wt%)、ホウ素含有量z(wt%)、zの内で珪素材料粉末中に存在するホウ素の含有量z1(wt%)、炭素材料粉末中に存在するホウ素の含有量z2(wt%)を表1に示した。また、これらの元素含有量の比率として、 $C1=z1/(y+z1)$ 、 $C2=(y+z1)/(x+y+z)$ 、 $C3=z2/(x+z2)$ 、及びX線回折でのピーク強度比として、 $I1=I(SiB_4;021)/I(Si;111)$ 、 $I2=I(C;101)/I(C;100)$ も表1に示した。さらに、この様に作製したリチウム二次電池用負極活性物質としての混合粉末を用いて、以下のようにして電極を作成し、その評価試験を行った。その結果(放電容量、初期効率、サイクル特性)の値も表1に示した。

【0077】負極活性物質粉末に結着剤としてPVdFを用い、NMPを溶剤として塗工液を作製し、これをCuシート上に塗布しプレスにより約0.1mm厚の電極シートを作成し、1cm×1cm角に切り出し負極電極を作成した。塗布密度は約1.3g/cm³にした。

【0078】上記負極電極の単極での電極特性を評価す

るために、対極、参照極にリチウム金属を用いた三極式セルを用いた。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1混合)にLiClO₄を1mol/lの割合で溶解したものを用いた。充放電試験に関しては、電位規制の下、充電、放電共に定電流(0.5mA/cm²)で行なった。電位範囲は0Vから2.0V(リチウム金属基準)とし、充放電を100回繰り返した。

【0079】この電極評価試験によって、放電容量として評価している混合粉末1g当たりの最大の放電容量、1回目の充放電での充放電効率いわゆる初期効率、混合粉末1g当たりの最大の放電容量に対する100回目の混合粉末1g当たりの放電容量の割合(サイクル特性)を測定した。

【0080】実施例1～7に示したこれらの試料は、ホウ素含有珪素材料粉末中のホウ素含有率が0.1～50重量%の範囲内にある上に、比I(SiB₄;021)/I(Si;111)が1以下であり、そして混合粉末中の珪素材料粉末の混合比率が $0.01+0.1\times C1 \leq C2 \leq 0.15+C1$ の条件を何れも満足している。

【0081】これらの試料の電極評価については、何れも放電容量は黒鉛の理論容量である372mAh/gを越えており、しかも初期効率も90%以上の高い値を示した。さらに、放電容量が大きくなるに従ってサイクル特性がやや低下する傾向はあるものの、100回の充放電サイクル後も最大放電容量の80%以上を確保しており、優れたサイ

クル特性を示した。

【0082】一方、比較例1～4に示したこれらの試料は、ホウ素含有珪素材料粉末中のホウ素含有率が50重量%を超えており、かつ混合粉末中の珪素粉末の混合比率が $0.01+0.1\times C1 \leq C2 \leq 0.15+C1$ の条件を何れも満足していない。

【0083】比較例1、2の試料は、混合粉末中のホウ素含有珪素材料の混合比率C2が $C2 < 0.01+0.1\times C1$ であり、これらの放電容量は低く、黒鉛の理論容量を下回った。なお、初期効率は90%前後の高い値を示し、100回の充放電サイクル後も最大放電容量の90%以上の高いサイクル特性を示した。しかしながら、黒鉛の理論容量を下回る放電容量は、従来の黒鉛系負極材料と大差が無く、魅力ある材料とは言い難かった。

【0084】また、比較例3、4の試料は、混合粉末中のホウ素含有珪素材料の混合比率C2が $0.15+C1 < C2$ であり、それらの放電容量は黒鉛の理論容量である372mAh/gを越えており、初期効率も90%前後の高い値を示していた。しかしながら、サイクル特性は低下が著しく、特に100回の充放電試験後は最大放電容量の70%程度しかなかった。このため、これらの材料は実用電池への適用の甚だ困難な材料であると思われる。

【0085】

【表1】

	炭素粉末中の ホウ素含有量 (wt%)	珪素粉末中の ホウ素含有量 (wt%)	x(wt%)	y(wt%)	z(wt%)	z1(wt%)	z2(wt%)	C1	C2	C3	I1	I2	放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	サイクル 特性(%)
実施例1	0	10	93.4	5.3	0.6	0.6	0	0.10	0.06	0	0.06	2.2	460	90.3	93
実施例2	0	10	89.6	9.1	1.0	1.0	0	0.10	0.10	0	0.06	2.2	650	90.1	90
実施例3	1.2	10	79.5	17.2	3.0	2.0	1.0	0.10	0.19	0.012	0.06	2.6	750	91.5	83
実施例4	0	10	77.8	19.9	2.1	2.1	0	0.10	0.22	0	0.06	2.2	810	90.2	82
実施例5	0	21	89.2	8.1	2.2	2.2	0	0.21	0.10	0	0.24	2.2	490	91.7	93
実施例6	0	37	89.5	6.2	3.7	3.7	0	0.37	0.10	0	0.71	2.2	410	91.0	94
実施例7	2.5	44	86.9	5.8	6.8	4.6	2.2	0.44	0.10	0.025	0.99	3.1	400	92.6	93
比較例1	0	59	94.5	2.1	3.0	3.0	0	0.59	0.05	0	1.74	2.2	320	90.3	94
比較例2	4.3	66	90.4	1.8	7.6	3.5	4.1	0.66	0.05	0.043	2.19	3.6	290	88.8	95
比較例3	0	52	22.5	37.3	39.8	39.8	0	0.52	0.77	0	1.34	2.2	390	92.1	69
比較例4	2.5	52	11.4	42.6	45.8	45.5	0.3	0.52	0.88	0.026	1.34	3.1	400	91.0	71

【0086】比較例5

珪素粉末(純度99.9%、 $d_{50} = 10 \mu\text{m}$)をリチウム二次電池用負極活物質に用いた。この材料はそのままでは導電性に問題があるために、その導電性の問題を排除して材料の特性を評価するために次の様にして電極評価試験を行った。まずこの珪素粉末70重量%に対して、導電剤としてカーボンブラックを20重量%、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末を10重量%加えて混練し、約0.1mm厚の電極シートを作成し、1cm角(重量で約21mg)に切り出し(珪素材料に換算して約1.5mg)、集電体であるCuメッシュに圧着することにより負極電極を作成した。

【0087】上記負極電極の単極での電極特性を評価するために、対極、参照極にリチウム金属を用いた三極式

セルを用いた。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1混合)にLiPF₆を1mol/lの割合で溶解したものを用いた。充放電試験に関しては、電位規制の下、充電、放電共に定電流(0.5mA/cm²)で行なった。電位範囲は0Vから2.0V(リチウム金属基準)とした。

【0088】この評価の結果、この珪素粉末は初回放電容量は2000mAh/gと非常に大きいものの、初回充電容量が3300mAh/gで初期容量ロスは1300mAh/gと非常に大きかった。さらなる充放電の繰り返しにより、容量ロスは2回目でも800mAh/gと大きく、その後徐々に低下して7回目でようやく0mAh/gとなった。このためトータルの容量ロスが非常に大きかった。またサイクルの進行とともに放電容量は急激に低下して10回

目で200 mAh/gにまで落ち込んでしまい、100回の充放電試験によるサイクル特性の評価が実施できなかった。

【0089】比較例6

実施例1で用いた炭素材料粉末をそれ単独で電極評価を行った。評価方法は実施例1で行った方法と同様である。評価の結果、初期効率は90.2%、サイクル特性は94%と高かったが、放電容量は310mAh/gと低く、そのために魅力のある材料では無かった。

【0090】実施例8

実施例6の試料を用いて18650型の円筒型のリチウム二次電池を作製し、500回の充放電試験を行った。その結果、500回目の放電容量が最大放電容量の71%と言う高いサイクル特性を示した。また、試験後の電池を分解したところ、螺旋状に巻いた電極体は、その形状をそのまま保持しており、特に劣化した箇所は認められなかった。

【0091】比較例7

負極活物質として、実施例6における混合粉末における

る炭素材料粉末を除いたもの、すなわち、ホウ素含有量が37%であるホウ素含有珪素材料粉末のみを負極活物質として用い、実施例8と同様に18650型の円筒型のリチウム二次電池を作製し、500回の充放電試験を行った。その結果、200回程度で殆ど充放電を行わなくなっていた。試験後の電池を分解したところ、螺旋状に巻いた電極体は、作製時の形状からかなり変形していた。これは充放電に伴う負極材料の膨張収縮によって、電極体がその形状を維持できなかったためと考えられる。

【0092】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、黒鉛系負極材料が元来有する高い初期効率や高いサイクル特性を維持しながら、黒鉛の理論放電容量を超える材料を提供するものである。このことによって、リチウム二次電池の軽量化、小型化に寄与するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 荘司 浩雅

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 杉浦 勉

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 河野 太郎

東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA01 BB01 BC01 BC06 BD00

BD02 BD04

5H014 AA01 EE08 HH01 HH02

5H029 AJ01 AK02 AK03 AL06 AL18

AM03 AM04 AM05 AM07 DJ16

DJ17 HJ01 HJ02 HJ05 HJ13